

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000001729
PUBLICATION DATE : 07-01-00

APPLICATION DATE : 18-06-98
APPLICATION NUMBER : 10171725

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

INVENTOR : MIYAMOTO ATSUYUKI;

INT.CL. : C22C 14/00 C22F 1/18 C23G 1/10 // C22F 1/00

TITLE : TITANIUM MATERIAL OR TITANIUM ALLOY MATERIAL EXCELLENT IN DISCOLORATION RESISTANCE, ITS PRODUCTION AND EXTERIOR MATERIAL FOR BUILDING

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the aging discoloration in a material and to realize perfect maintenance-free in the case of being used as an exterior material for building by making an oxidized film whose thickness is specified value or below exist on the surface of a base, adjusting the content of C in this oxidized film to specified value or below and adjusting the content of C in the surface layer part of the base below the oxidized film to specified value or below.

SOLUTION: This titanium or titanium alloy material is the one in which an oxidized film having ≤ 100 nm thickness is present on the surface of a base, the content of C in this oxidized film is ≤ 30 atomic %, and the content of C in the surface layer part of the base below the oxidized film is ≤ 30 atomic %. For producing these titanium or titanium alloy material, a cold rolled stock is annealed at 600 to 850°C for 0.5 to 20 min in an atmospheric ambience, is thereafter subjected to salt immersion and is furthermore subjected to pickling so that the reduction loss of the sheet thickness thereby becomes ≥ 0.1 μ . Or, the cold rolled stock is subjected to vacuum annealing, is thereafter subjected to skinpass rolling or dull skinpass rolling and is moreover subjected to pickling.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-1729

(P2000-1729A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 2 2 C 14/00		C 2 2 C 14/00	4 K 0 5 3
C 2 2 F 1/18		C 2 2 F 1/18	H
C 2 3 G 1/10		C 2 3 G 1/10	
// C 2 2 F 1/00	6 7 1	C 2 2 F 1/00	6 7 1
	6 8 0		6 8 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-171725

(22) 出願日 平成10年6月18日(1998.6.18)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 屋敷 貴司

大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式

会社神戸製鋼所大阪支社内

(72) 発明者 宮本 淳之

大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式

会社神戸製鋼所大阪支社内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

Fターム(参考) 4K053 PA09 PA13 QA01 RA06 RA14

SA06 TA01 TA04 TA14 TA16

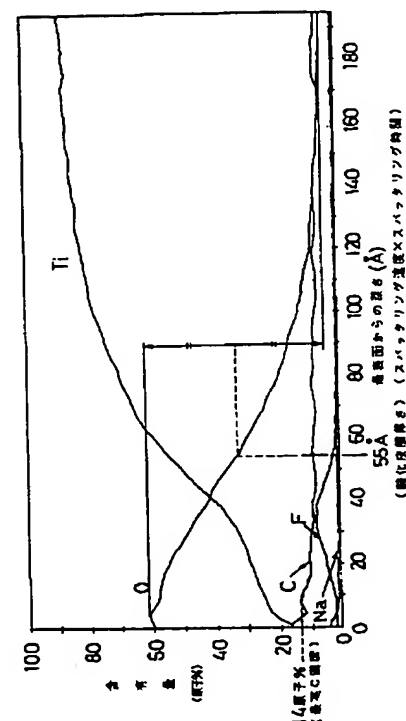
YA21 ZA01

(54) 【発明の名称】 耐変色性に優れたチタン材またはチタン合金材およびその製造方法並びに建築用外装材

(57) 【要約】

【課題】 経時変色が少なく、建築用外装材として用いたときに完全メンテナンスフリーが実現できる様なチタン材またはチタン合金材、およびこのようなチタン材またはチタン合金材にを製造する為の有用な方法、並びに前記チタン材やチタン合金材の特性を反映させた前記建築用外装材等を提供する。

【解決手段】 厚さ100Å以下の酸化皮膜が素地表面に存在すると共に、該表面酸化皮膜中のC量が30原子%以下であり、且つ前記酸化皮膜下の素地表層部におけるC量が30原子%以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さ100Å以下の酸化皮膜が素地表面に存在すると共に、該表面酸化皮膜中のC量が30原子%以下であり、且つ前記酸化皮膜下の素地表層部におけるC量が30原子%以下であることを特徴とする耐変色性に優れたチタン材またはチタン合金材。

【請求項2】 請求項1に記載のチタン材またはチタン合金材を製造するに当たり、冷延材を大気雰囲気中、600～850℃の温度で0.5～20分焼鈍を行なった後、ソルト浸漬を行ない、更に酸洗による板厚減量が0.1μm以上となる様な酸洗を行なうことを特徴とする耐変色性に優れたチタン材またはチタン合金材の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載のチタン材またはチタン合金材を製造するに当たり、冷延材に対して真空焼鈍を行なった後、スキンプラス圧延またはダルススキンプラス圧延を行ない、更に酸洗による板厚減量が1μm以上となる様な酸洗を行なうことを特徴とする耐変色性に優れたチタン材またはチタン合金材の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載のチタン材またはチタン合金材からなるものである耐変色性に優れた建築用外装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、美観が問題となる屋根や外壁等の建築用外装材、更にはモニュメント材等の用途に用いられるチタン材またはチタン合金材、およびその製造方法並びにチタン材やチタン合金材からなる建築用外装材に関するものであり、殊に上記用途に使用したときに経時的な変色を極力抑制することのできるチタン材またはチタン合金材、およびその有用な製造方法並びに前記チタン材やチタン合金材の特性を反映させた建築用外装材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、大気汚染による酸性雨の発生やウォーターフロント開発の進展にともない、ビル等の建築物をとりまく環境が厳しくなりつつある。チタン材やチタン合金材（以下、「チタン材」で代表することがある）は、金属外装材として従来から使用されているアルミニウム、ステンレス鋼および銅等に比べて、酸性雨や海水に対して格段に優れた耐食性を有していることから、前述した様な建築用外装材やモニュメント材等の素材としての使用量が増えつつある。

【0003】建材用純チタン材の表面仕上げ法としては、大別して真空焼鈍仕上げと酸洗仕上げが知られている。このうち真空焼鈍仕上げで得られたチタン材は、圧延ままの表面肌となるのでざらつき感があると共に、真空焼鈍時に残存ガス成分や油分が表面に吸着または母材内部に拡散して清浄感に劣るものとなる。こうした真空焼鈍仕上げに対し、酸洗仕上げは表面層を溶削している

ので清浄感があり、好まれる場合が多い。

【0004】酸洗仕上げ材のチタン板を工業的に得る場合には、通常図1に示す構成の連続焼鈍酸洗ラインが用いられる。そしてこのラインでは、大気焼鈍炉、ソルトバスおよび酸洗槽が直列して配置されており、冷延チタン板（ストリップ）を順次これらの装置に通すことで建材用冷延純チタン板の焼鈍と脱スケールが連続して行なわれる。これらの工程のうち大気焼鈍は、冷延で生じた歪の除去並びに所望の機械的性質を得るための組織調整を目的に実施される。

【0005】ソルトバスへの浸漬は、大気焼鈍で生じたスケールを酸洗で除去しやすくするために行なわれる。水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウムを主成分とする約500℃の高温のソルトに大気焼鈍後のチタン板を浸漬すると、スケールの一部が溶解されると共に熱衝撃によりスケールに亀裂ができる。この後、硝酸をういて酸洗を行なうと、上記亀裂を通して素地まで酸洗液が浸透し、スケールと地金の境界面が溶解される。この結果、完全にスケール除去ができ、金属光沢が得られる。

【0006】上記真空焼鈍または酸洗による方法で製造されたチタン材が建築用途に使用され始めて十数年たつが、これまで腐食が発生したという報告はまだなされていない。しかしながら、従来から使用されてきたアルミニウム、ステンレス鋼および銅等と同様に、使用期間が長くなるにつれて若干茶色っぽい変色が生じる場合があることが指摘されている。その理由についてはこれまで明らかにされている訳ではないが、この様な変色が生じた場合には、変色部位とその程度によっては美観を損ねることになる。こうした変色を除去する為には、硝酸酸等の酸による表面のワイピングや研磨紙による表面の軽い研磨を実施するのが一般的であるが、昨今の人件費の上昇によるメンテナンス費用の高沸から、こうしたメンテナンスをする必要のない（メンテナンスフリー）耐変色性に優れたチタン材の実現が望まれているのが実情である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした状況の下になされたものであって、その目的は、経時変色が少なく、建築用外装材として用いたときに完全メンテナンスフリーが実現できる様なチタン材またはチタン合金材、およびこの様なチタン材またはチタン合金材にを製造する為の有用な方法、並びに前記チタン材やチタン合金材の特性を反映させた前記建築用外装材等を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明のチタン材またはチタン合金材とは、厚さ100Å以下の酸化皮膜が素地表面に存在すると共に、該表面酸化皮膜中のC量が30原子%以下であり、且つ前記酸化皮膜下の素地表層部におけるC量が30原子%以下であ

る点に要旨を有するものである。

【0009】また上記本発明のチタン材またはチタン合金材は、下記(1)または(2)のいずれかの方法を採用することによって製造できるが、この様なチタン材またはチタン合金材を使用することによって、耐変色性に優れた建築用外装材が得られる。

(1) 冷延材を大気雰囲気中、600～850℃の温度で0.5～20分焼鈍を行なった後、ソルト浸漬を行ない、更に酸洗による板厚減量が0.1μm以上となる様な酸洗を行なう。

(2) 冷延材に対して真空焼鈍を行なった後、スキンパス圧延またはダルスキンパス圧延を行ない、更に酸洗による板厚減量が1μm以上となる様な酸洗を行なう。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは、チタン材における経時的な変色の原因について様々な角度から検討した。その結果、大気中に存在する SO_x や NO_x 等および水分の付着による表面酸化皮膜の成長(膜厚増加)が生じ、これが光の干渉作用を生じさせて変色として現れることを明らかにした。 SO_x および NO_x は、自動車や工場からの排煙中の成分であり、水分は大気中の水分や雨等である。これらがチタン材表面に存在すると、 SO_x や NO_x は水分中に溶解して極低濃度の硫酸と硝酸ができる。この程度の酸では巨視的には全く腐食しないが、微視的には極微量ではあるが最表面のチタンの溶け出しが生じる。この溶出したチタン(チタンイオン)は、大気中の酸素や水分と反応して酸化皮膜を形成する。そしてこの酸化皮膜がある程度の厚さになれば、光の干渉作用によって有色に見えることになる。

【0011】そこで本発明者らは、厚さのある程度薄くした状態でチタン素地表面に酸化皮膜を予め存在させておけば、酸化皮膜が成長しても有色に見える範囲に到達し難くなり、上記の様な変色が抑制できると考えた。そしてその為の具体的な構成について更に検討したところ、酸化皮膜の厚さが100Å以下の場合には、変色抑制効果が大いことを見出した。

【0012】また本発明者らが、酸化皮膜の成分や組成が耐変色性に与える影響について調べたところ、表面酸化皮膜中のC量および酸化皮膜下の素地表層部におけるC量が少ない場合には、耐変色性が特に優れたものとなることを見出した。ここで前記「素地表層部」とは、素地最表面から深さ1μmまでの部分を意味する。

【0013】表面酸化皮膜中や素地表層部におけるC量が耐変色性に悪影響を及ぼす理由については、次の様に考えることができる。Cは後述の様に製造過程で酸化皮膜中や素地表層部に拡散浸透するが、チタン材表面の酸化皮膜がCの様な不純物を含まない完全なチタン酸化物(TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO 等)からなる場合には、大気中の SO_x や NO_x 等および水分が付着しても、酸化皮膜が障壁となってチタン材表面の極微量溶出

が抑制されることになる。これに対して、酸化皮膜中にC等の混入がある場合には、酸化皮膜による障壁作用が低下するので、チタンの溶出が起こり易くなる。また酸化皮膜下の素地表層部に多量のCが含まれている場合には、素地チタン材の耐食性が劣化するので、Cを含まない場合に比べてチタン表面の極微量溶出が生じ易くなる。こうした不都合が生じない限界のC量は、酸化皮膜中および素地表層部のいずれにおいても30原子%であり、これらのC量を30原子%以下にすることによって変色が生じにくくなる。尚このC量は、25原子%以下であることが好ましく、より好ましくは20原子%以下とするのが良い。

【0014】以上のことから、本発明のチタン材(またはチタン合金材)では、厚さ100Å以下の酸化皮膜が素地表面に存在すると共に、該表面酸化皮膜中のC量が30原子%以下であり、且つ前記酸化皮膜下の素地表層部におけるC量が30原子%以下であるとの要件を満足する必要がある。

【0015】ところで酸化皮膜中および素地表層部のCは、製造過程で混入するのであるが、この混入状況について製造過程に沿って説明する。一般に、建築外装用のチタン材は、大別して真空焼鈍仕上げと酸洗仕上げがあることは前述した通りであるが、実際には下記(a)～(c)の3通りの方法が行なわれている。

(a) 真空焼鈍仕上げ

冷延→脱脂→真空焼鈍→軽圧下(スキンパス圧延またはダルスキンパス圧延)

(b) 酸洗仕上げ

冷延→脱脂→大気焼鈍→ソルト浸漬→酸洗

(c) 真空焼鈍→酸洗仕上げ

冷延→脱脂→真空焼鈍→軽圧下(スキンパス圧延またはダルスキンパス圧延)→酸洗

【0016】上記(a)の方法は、真空焼鈍を行なうものであるが、真空といえども完全な真空を達成することは困難であるので、焼鈍過程で厚さ100Å程度またはそれ以上の酸化皮膜が生成する。このとき圧延油の除去が不十分であれば、Cの酸化皮膜中への混入、更には素地表層部への拡散浸透が生じることになる。また真空焼鈍後には、巻き癖を取る為に軽圧下が行なわれるが、このときにも酸化皮膜や素地表層部へCが混入する可能性がある。本発明者らは、この方法で製造したチタン材の酸化皮膜および素地表層部におけるC量について、後述するAES法(オージェ電子分光法)で実際に測定したところでは、いずれも30原子%を超える値を示していた。

【0017】従って、上記(a)の方法による真空焼鈍仕上げ材では、表面酸化皮膜の厚さが100Å以下で、酸化皮膜およびその直下の素地表層部中のC量が30原子%以下である様なチタン材(またはチタン合金材)は製造できない。

合いはまだ小さい。

△：変色が著しく、人によっては美観を損ねると感じる場合がある。

【0028】各試料の変色試験結果を、製造条件、酸化皮膜厚さ、酸化皮膜中のC量、酸化皮膜直下のC量と共

に、下記表1に示す。このとき酸化皮膜厚さ、酸化皮膜中のC量および酸化皮膜直下のC量については、前述した方法で測定した。

【0029】

【表1】

No.	製造方法	焼鈍温度 (℃)	焼鈍時間 (分)	酸洗量 (板厚: μm)	酸化皮膜 厚さ (Å)	酸化皮膜中の C量 (原子%)	素地表面層の C量 (原子%)	変色度 合い	備考
1	(b)	600	20	0.1	20	10	26	△	実施例
2	(b)	700	3	20	30	8	12	○	実施例
3	(b)	850	0.5	20	100	10	10	○	実施例
4	(b)	850	20	0.1	50	15	29	△	実施例
5	(b)	600	0.5	0.1	25	14	23	○	実施例
6	(c)	650	600	10	20	25	26	○	実施例
7	(c)	650	600	20	50	10	15	△	実施例
8	(a)	650	600	—	120	35	40	×	比較例
9	(a)	700	900	—	130	33	33	×	比較例
10	(b)	700	3	0.05	20	5	32	×	比較例
11	(b)	900	1	20	40	15	35	×	比較例
12	(b)	700	30	20	15	35	40	×	比較例
13	(c)	700	900	5	20	13	36	×	比較例

【0030】表1から次の様に考察できる。まずNo. 1～7のものは、本発明で規定する要件を満足する実施例であり、極僅かな変色若しくは若干の変色しか認められなかった。これに対してNo. 8, 9のものは、真空焼鈍仕上げであるため、酸化皮膜の厚さが $100\mu\text{m}$ であり、また酸化皮膜中のおよび素地表面層のC量も30原子%よりも多くなっており、変色が著しかった。No. 10のものは、酸洗仕上げのものであるが、酸洗量（酸洗減量） $0.05\mu\text{m}$ と少ないので、素地部のC富化部（Crich部）まで除去することができず、その結果として変色が著しかった。No. 11のものは、焼鈍温度が 900°C と高いので、酸洗量が $20\mu\text{m}$ にも拘らず、素地のC富化部（Crich部）が残存し、変色が著しかった。No. 12のものは、焼鈍温度が 700°C と適正な範囲内にあるが、焼鈍時間が30分と長いので、No. 11のものと同一理由で変色が著しかった。No. 13のものは、真空焼鈍→酸洗仕上げであり、酸

洗量が $5\mu\text{m}$ と少ないので、素地のC富化部が残存し、変色が著しかった。

【0031】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、屋外使用等による経年変色を防止または軽減できるチタン材やチタン合金材が実現できた。こうしたチタン材やチタン合金材は、屋根材や壁材、更にはモニュメント材等として有用である。

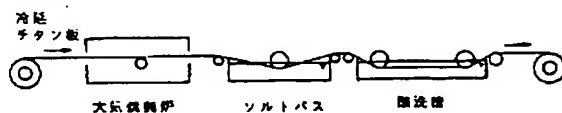
【図面の簡単な説明】

【図1】連続焼鈍酸洗ラインの構成を示す概略説明図である。

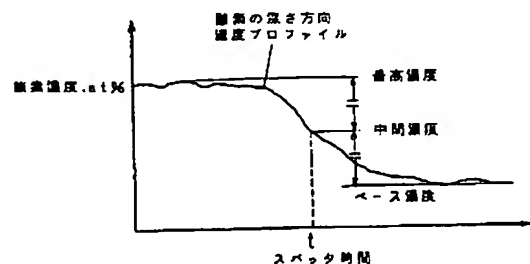
【図2】酸化皮膜の厚さや酸化皮膜中のC量をAES法によって測定する方法を説明する為の図である。

【図3】本発明のチタン材のAES法によるチタン酸化物皮膜の深さ方向組成分析結果の一例を示したグラフである。

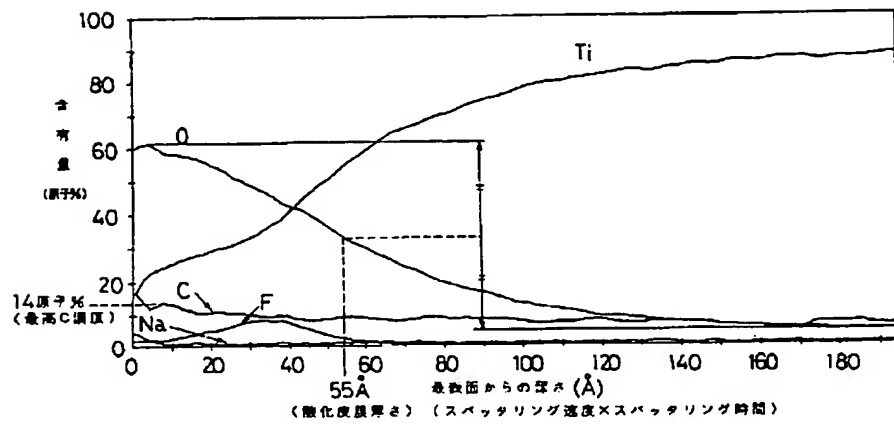
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 2 2 F 1/00識別記号
6 8 6
6 9 1F I
C 2 2 F 1/00

テームコード (参考)

6 8 6 A
6 9 1 C
6 9 1 B